

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 9 月 10 日 (10.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/076498 A1

(51) 国際特許分類: C08F 2/46, C08J 7/18, C08F 22/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016850

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2003-47994 2003 年 2 月 25 日 (25.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 静岡大学  
長が代表する日本国 (JAPAN AS REPRESENTED BY  
PRESIDENT OF SHIZUOKA UNIVERSITY) [JP/JP];  
〒422-8529 静岡県 静岡市 大谷 8 3 6 Shizuoka (JP).  
関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒661-8555 兵庫県 尼崎市 神崎町 3 3 番 1 号  
Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今井 玄児

(IMAI, Genji) [JP/JP]; 〒254-8562 神奈川県 平塚市  
東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社  
内 Kanagawa (JP). 佐古 猛 (SAKO, Takeshi) [JP/JP]; 〒  
432-8002 静岡県 浜松市 富塚町 1 6 1 8-5 Shizuoka  
(JP).

(74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒  
107-0052 東京都 港区 赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興  
和ビル 8 階 Tokyo (JP).

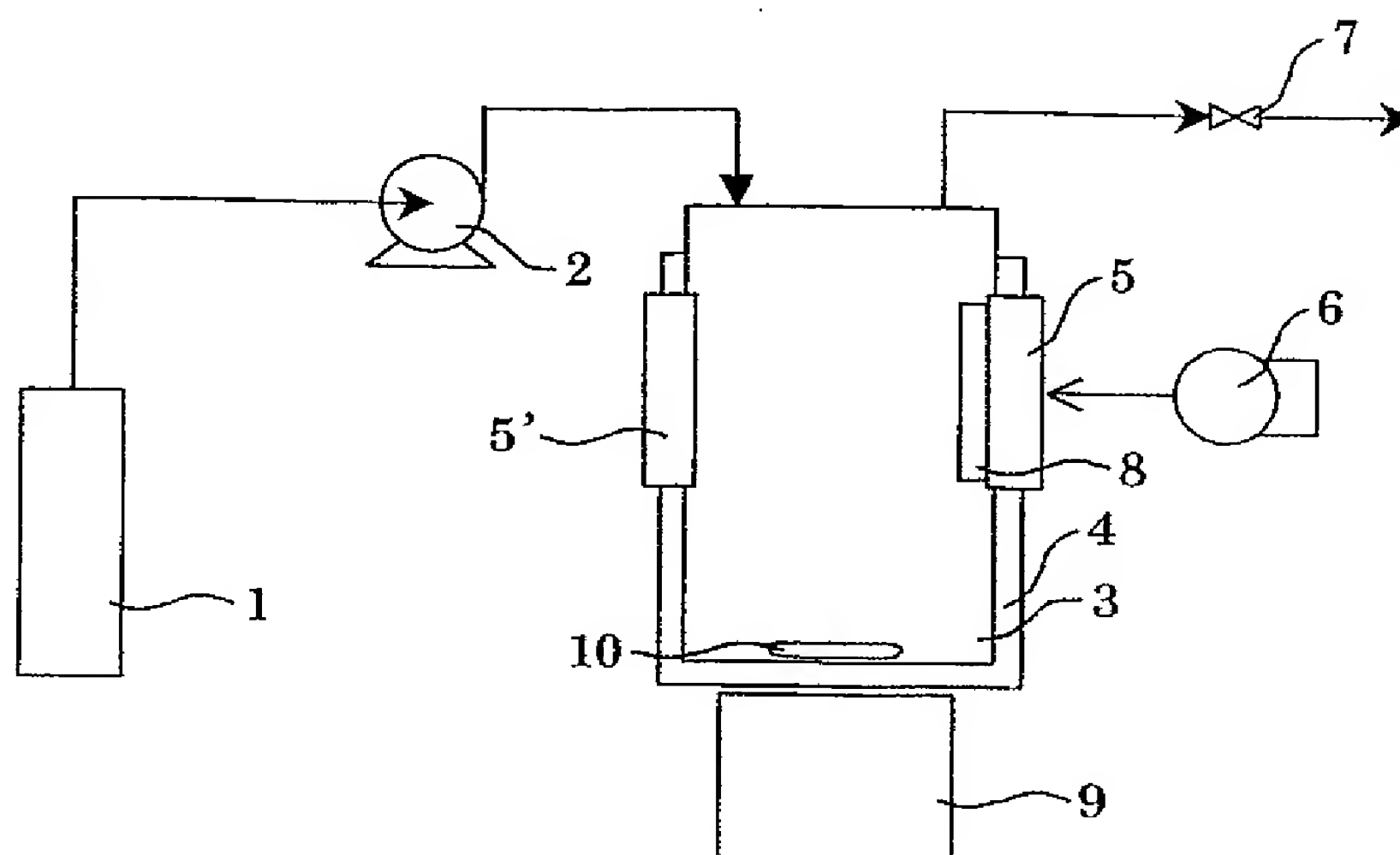
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,  
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特  
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ  
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

(続葉有)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYMER

(54) 発明の名称: 重合体の製造方法



(57) Abstract: A process for producing a polymer characterized by photopolymerizing of one kind or more of photopolymerization precursors in a supercritical fluid or subcritical fluid by irradiation with an active energy beam.

(57) 要約: 本発明の重合体の製造方法は、超臨界流体中または亜臨界流体中において、活性エネルギー線の照射により、1 種以上の光重合性重合前駆体を光重合することを特徴とする。

WO 2004/076498 A1



FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明細書

### 重合体の製造方法

#### 技術分野

本発明は、超臨界流体または亜臨界流体を使用して重合体を製造する方法に関する。

#### 背景技術

超臨界流体は、密度は液体に近く、粘度および拡散係数は気体に近い流体であり、気体の拡散性と液体の物質溶解性とを併せ持っているため、反応溶媒として様々な効果を有している。

従来、超臨界流体は、その溶解力を利用して、ホップエキスや香料の抽出、コーヒーやタバコからの脱カフェインなど、有効成分の抽出分離、不要成分の抽出除去などに利用されている。例えば、超臨界二酸化炭素を利用したカフェインレスコーヒーの製造が、1970年代後半頃から工業的に行われている。

また、近年、超臨界流体は、ポリマーからの未反応モノマーの除去や、アルコールの濃縮・脱水など、化学原料、製品等の不純物除去、濃縮にも利用されている。さらには、セラミックの脱バインダー、半導体や機械部品の洗浄・乾燥などにも利用されている。例えば、特開平7-149721号公報には、製造時に用いられた芳香族炭化水素溶媒などの不純物を含有するエーテルイミド系ビスマレイミド化合物を、圧力60気圧以上かつ温度20℃以上の超臨界状態あるいは超臨界状態に近い状態の二酸化炭素と接触させる不純物の抽出除去処理に付すことを特徴とするビスマレイミド化合物の精製方法が開示されている。

その他にも、超臨界流体は、シリカ等のひげ状微粒子の製造など、急激膨張（RESS法）による微粒子化、薄膜化、微細繊維化に利用されており、また、シリカエアロゲルの強度付加（表面コーティング）など、貧溶媒化（GAS法）による微粒子化、薄膜化にも利用されている。例えば、特開平8-104830号

公報には、塗料用高分子固体原料を製造するための重合工程における高分子重合反応溶液を、二酸化炭素および極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることを特徴とする塗料用微粒子の製造方法が開示されている。

ところで、従来、塗料用微粒子などの重合体は、重合反応速度の制御や重合生成物のハンドリング等の点から、多量の有機溶媒を用いる溶液重合法などにより製造されている。しかし、溶液重合法では、重合体は溶媒を半分程度含む溶液状態で生成されるため、重合後、得られた重合体溶液から溶媒を除去し、乾燥する脱溶剤工程が必要であり、工程が煩雑である。また、脱溶剤工程において揮散する有機溶剤の処理にも課題がある。

これに対し、近年、溶媒として超臨界流体、特に超臨界二酸化炭素を用いて、重合体を製造する試みがなされている。超臨界二酸化炭素を溶媒として用いる場合、重合後に溶媒の除去および乾燥を行う必要がなく、工程を簡略化でき、コストを下げることができる。また、有機溶媒を用いない点で、環境面での負荷も小さい。しかも、二酸化炭素は、有機溶媒と比べて、容易に回収、再利用することができる。さらには、多くの場合、重合体と単量体とでは二酸化炭素に対する溶解度に差があるため、超臨界二酸化炭素を溶媒として用いることにより、生成物である重合体に含まれる未反応の単量体は少なくなり、より高純度な重合体を製造することができる。

超臨界流体を使用した重合体の製造方法としては、例えば、特表平7-505429号公報に、フルオロモノマーを、超臨界二酸化炭素を含んでなる溶剤中に可溶化する工程と、該溶剤中でフルオロモノマーをラジカル重合開始剤の存在下で熱重合し、フルオロポリマーを製造する工程とを有するフルオロポリマーの製造方法が開示されている。

特開2000-26509号公報には、開始剤としてジメチル(2, 2'-アゾビスイソブチレート)を用い、少なくとも1つのフッ素化モノマーを超臨界二酸化炭素中で熱重合させるフルオロポリマーの製造方法が開示されている。

特開2002-327003号公報には、超臨界二酸化炭素を重合溶媒として、

フッ化アルキル基含有（メタ）アクリレートを含む20質量%以上含有するラジカル重合可能な単量体成分を熱重合するフッ化アルキル基含有重合体の製造方法が開示されている。

特開2001-151802号公報には、（メタ）アクリル酸等のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体を含む単量体組成物を、超臨界二酸化炭素中で、熱ラジカル重合させて高分子微粉体とする高分子微粉体の製造方法が開示されている。

特開2002-179707号公報には、超臨界二酸化炭素中において、超臨界二酸化炭素に実質的に可溶な、特定の構造を有する重合体であるラジカル重合開始剤により、メタクリル酸メチル等の単量体を熱重合する高分子微粒子の製造方法が開示されている。

また、特開2002-128808号公報には、ドコサン酸やミリスチン酸など、特定の非重合性分散剤の存在下、超臨界二酸化炭素中で、メタクリル酸メチルやスチレン等の重合性単量体を熱ラジカル重合する重合体の製造方法が開示されている。

小林正範ら、「超臨界二酸化炭素を用いたビニルモノマーの分散重合」,「色材」,2002年,第75巻,第8号,p.371-377には、超臨界二酸化炭素を溶媒とした重合反応により得られたポリ（1,1,2,2-テトラヒドロヘプタデカフルオロデシル アクリレート）およびポリ（1,1,2,2-テトラヒドロヘプタデカフルオロデシル メタクリレート）を界面活性剤として用い、超臨界二酸化炭素を溶媒として種々のアクリル系モノマーの分散重合を行うことが記載されている。

以上のように、超臨界二酸化炭素などの超臨界流体中で単量体を熱重合する重合体の製造方法については既に検討されているが、超臨界流体中で単量体を光重合する重合体の製造方法は知られていない。

ところで、近年、その特異な形態から、ポリマーブラシが注目されている。ポリマーブラシとは、固体表面に末端が固定化（化学結合や吸着）された高分子鎖



が固体表面に垂直方向に伸張された構造をとっているものである。高分子鎖の延伸の程度はグラフト密度に強く依存する。

ポリマーブラシは、通常、表面グラフト重合、特に表面開始リビングラジカル重合によって固体表面に高分子鎖をグラフトさせることにより得られる。

例えば、特開2001-131208号公報には、1以上の、基材から遠位にラジカル生成部位を有するフリーラジカルイニシエーターが共有結合している基材を提供する工程と、該共有結合した基材を、該イニシエーターのラジカル生成部位からのフリーラジカル重合を促進する条件下で、モノマーと接触させて重合性ブラシを形成する工程とを包含する、重合性ブラシ基材の調製方法が開示されている。

また、特開2002-145971号公報には、表面開始リビングラジカル重合によりポリマーブラシを製造する方法が記載されている。表面開始リビングラジカル重合とは、具体的には、まず固体表面に重合開始剤をLangmuir-Blodgett (LB) 法あるいは化学吸着法により固定化し、次いでリビングラジカル重合(ATRP法)により高分子鎖(グラフト鎖)を固体表面に成長させるものである。特開2002-145971号公報には、表面開始リビングラジカル重合によって、長さや長さ分布の規制された高分子鎖を従来にない高い表面密度で基体表面に成長されることが可能とされ、その高いグラフト密度のため、溶媒で膨潤させることで伸び切り鎖長にも匹敵する膜厚を与え、真の意味での“ポリマーブラシ”状態がはじめて実現されていると記載されている。また、特開2002-145971号公報には、表面開始による従来のラジカル重合では、一旦生成したラジカルは不可逆停止するまで成長し順次グラフト鎖を生成するため、先に成長したグラフト鎖の立体障害のためその近傍へのグラフト化を妨げられるのに対して、本系では重合がリビング的に進行、すなわち、すべてのグラフト鎖がほぼ均等に成長するため、隣接グラフト鎖間の立体障害が軽減されたことも、高いグラフト密度が得られた要因と考えられるとも記載されている。

そして、上記特開2002-145971号公報には、このような表面開始リ

ビングラジカル重合により得られる、グラフト重合により基体表面に配設したグラフトポリマー層を構成するグラフトポリマー鎖が別種のモノマーまたはオリゴマーとの共重合により膜厚方向に化学組成が多層構造化されていることを特徴とするナノ構造機能体が開示されている。さらに、上記特開 2002-145971 号公報には、基体表面に配設された分子の重合開始部（重合開始基）が、膜面方向で所定パターンで不活性化された後に、不活性化されていない重合開始部がグラフト重合されてグラフトポリマー層が所定のパターンで配設されていることを特徴とするナノ構造機能体も開示されている。

また、辻井敬亘、「ポリマーブラシの新展開」,「未来材料」,第3巻,第2号,p.48-55にも、表面開始リビングラジカル重合により得られる高密度（濃厚）ポリマーブラシについて詳細に記載されている。

なお、これら、従来のポリマーブラシは、良溶媒中でのみ高分子鎖（グラフト鎖）が伸びきった構造をとることが可能であり、乾燥状態または貧溶媒中では、高分子鎖（グラフト鎖）が倒れた構造や、折り畳まれた構造をしている。

### 発明の開示

本発明は、超臨界流体中または亜臨界流体中において、光重合性重合前駆体（単量体など）を光重合する重合体の製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、超臨界流体中または亜臨界流体中において、活性エネルギー線の照射により、1種以上の光重合性重合前駆体を光重合することを特徴とする重合体の製造方法に関する。

また、本発明は、製造される重合体が膜状である上記の重合体の製造方法に関する。

また、本発明は、超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材上に重合体膜を形成する上記の重合体の製造方法に関する。

また、本発明は、活性エネルギー線の入射面が超臨界流体または亜臨界流体に

曝されず、活性エネルギー線の出射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材を透過させて活性エネルギー線を照射することにより、1種以上の光重合性重合前駆体を光重合し、前記活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面上に重合体膜を形成する上記の重合体の製造方法に関する。

また、本発明は、前記活性エネルギー線を、マスクパターンを介して前記活性エネルギー線透過基材に照射することにより、前記活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面の活性エネルギー線が透過した部分上に選択的に重合体膜を形成する上記の重合体の製造方法に関する。

さらに、本発明は、製造される重合体が突起部を含む重合体である上記の重合体の製造方法に関する。

また、本発明は、超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材上に突起部を含む重合体を形成する上記の重合体の製造方法に関する。

また、本発明は、活性エネルギー線の入射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されず、活性エネルギー線の出射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材を透過させて活性エネルギー線を照射することにより、1種以上の光重合性重合前駆体を光重合し、前記活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面上に突起部を含む重合体を形成する上記の重合体の製造方法に関する。

また、本発明は、前記活性エネルギー線を、マスクパターンを介して前記活性エネルギー線透過基材に照射することにより、前記活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面の活性エネルギー線が透過した部分上に選択的に突起部を含む重合体を形成する上記の重合体の製造方法に関する。

ここで、「突起部を含む重合体」とは、突起状の重合体、あるいは、1個以上の突起を有する重合体のことをいう。突起状の重合体の場合は、その重合体そのものを「突起部」といい、1個以上の突起を有する重合体の場合は、突起を「突



起部」という。「突起部を含む重合体」には所謂ポリマーブラシも含まれるが、これに限定されるものではない。

また、突起部の径（基材表面に対して平行方向の突起部の長さ）が一定でない場合、突起部の底面の最も長い径（長径あるいは長辺）を径という。

また、「重合体膜」には多孔質のものも含まれる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の重合体の製造方法を実施するために用いる製造装置の一例の概略構成図である。

図2は、実施例6で得られた突起部を含む重合体のSEM写真である。

図3は、実施例7で得られた突起部を含む重合体のSEM写真である。

図4は、実施例8で得られた突起部を含む重合体のSEM写真である。

図5は、実施例9で得られた重合体膜のSEM写真である。

図6は、実施例9で得られた重合体膜の模式的断面図である。

#### 主要な符号の説明

- 1 二酸化炭素ポンプ
- 2 二酸化炭素供給用ポンプ
- 3 反応器
- 4 温度制御手段
- 5 窓
- 5' 窓
- 6 光源
- 7 減圧弁
- 8 活性エネルギー線透過基材
- 9 マグネチックスターラー
- 10 攪拌子
- 11 基材

## 1 2 重合体膜

### 発明を実施するための最良の形態

本発明によれば、超臨界流体中または亜臨界流体中において光重合性重合前駆体（以下、「重合前駆体」ともいう。）を光重合し、重合体を製造することができる。

また、本発明によれば、超臨界流体中または亜臨界流体中において重合前駆体を光重合し、基材上に重合体膜を形成することができる。さらには、活性エネルギー線を、マスクパターンを介して基材に照射し、透過させることにより、基材の活性エネルギー線出射面の活性エネルギー線が透過した部分上に選択的に重合体膜を形成することができる。すなわち、基材上に所望の微細パターンを有する重合体膜を形成することができる。

また、本発明によれば、超臨界流体中または亜臨界流体中において重合前駆体を光重合し、基材上に突起部を含む重合体を形成することができる。さらには、活性エネルギー線を、マスクパターンを介して基材に照射し、透過させることにより、基材の活性エネルギー線出射面の活性エネルギー線が透過した部分上に選択的に突起部を含む重合体を形成することができる。すなわち、基材上に所望の微細パターンを有する突起部を含む重合体を形成することができる。

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明では、重合溶媒として超臨界流体または亜臨界流体を用いる。

超臨界流体とは、温度、圧力ともに臨界点を越えた状態、すなわち臨界温度以上で臨界圧力以上の状態にある流体をいう。臨界温度および臨界圧力は物質固有の値である。例えば、二酸化炭素の臨界温度は30.9℃、臨界圧力は7.38 MPaである。メタノールの臨界温度は239.4℃、臨界圧力は8.09 MPaである。水の臨界温度は374.1℃、臨界圧力は22.12 MPaである。

また、亜臨界流体とは、超臨界流体と同様の作用効果が得られる流体であり、通常、ケルビン単位で温度が臨界温度の0.65倍以上であり、かつ、圧力が臨

界圧力の0.65倍以上である流体をいう。

超臨界流体または亜臨界流体は、重合前駆体の溶解度などに応じて適宜選択することができる。超臨界流体または亜臨界流体としては、例えば、二酸化炭素、水、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、メタノール等のアルコール、アンモニア、フロン、一酸化炭素などが挙げられ、さらには、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの無機ガスが挙げられる。これらの超臨界流体または亜臨界流体は2種以上の混合物とすることもできる。

本発明において、超臨界流体または亜臨界流体としては、比較的低温、低圧力で超臨界状態または亜臨界状態になる点から、超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素が好ましい。

超臨界流体または亜臨界流体の使用量は、重合前駆体や反応条件などに応じて適宜決めることができる。例えば、重合前駆体の仕込み濃度は1質量%～70質量%程度とすることができる。

なお、本発明においては、超臨界流体または亜臨界流体を反応場とするが、他の液体あるいは気体が存在していてもよい。

本発明において、超臨界流体相中または亜臨界流体相中の重合前駆体あるいは光重合開始剤の濃度を高める目的で、溶質である重合前駆体や光重合開始剤の溶解を助ける助溶媒（エントレーナー）を用いてもよい。

エントレーナーは、用いる超臨界流体または亜臨界流体や重合前駆体などに応じて適宜選択することができる。

超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素を用いる場合、エントレーナーとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパン、ブタン、ヘキサン、オクタン、酢酸、酢酸エチル、アセトン、水、アセトニトリル、ジクロロメタンなどが挙げられる。エントレーナーは1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

エントレーナーの使用量は適宜決めることができる。

重合反応時の圧力（重合圧力）は、重合溶媒である超臨界流体または亜臨界流

体や重合前駆体、目的とする重合体の特性などに応じて適宜決めることができる。重合圧力は、流体の臨界圧力の0.65倍以上であることが好ましく、臨界圧力以上であることがより好ましい。超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素を用いる場合、重合圧力は5MPa以上が好ましく、7MPa以上がより好ましく、臨界圧力である7.4MPa以上が特に好ましい。重合圧力がこの範囲であれば、より良好に重合反応が進行し、より高品質の重合体を得られる。重合圧力の上限は特に限定されないが、装置の耐圧性などの点から、通常、150MPa以下の範囲に設定できる。

重合圧力は重合開始から終了まで一定圧に保ってもよく、また、重合の進行に伴って昇圧あるいは降圧する等、重合中に圧力を変動させてもよい。

また、重合反応時の温度（重合温度）は、重合溶媒である超臨界流体または亜臨界流体や重合前駆体、目的とする重合体の特性などに応じて適宜決めることができる。重合温度は、流体の臨界温度の0.65倍以上であることが好ましく、臨界温度以上であることがより好ましい。超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素を用いる場合、重合温度は20℃以上が好ましく、30℃以上がより好ましく、臨界温度である31℃以上が特に好ましい。重合温度がこの範囲であれば、より良好に重合反応が進行し、より高品質の重合体を得られる。重合温度の上限は特に限定されないが、通常、250℃以下の範囲に設定できる。

重合温度は重合開始から終了まで一定温度に保ってもよく、また、重合中に温度を変動させてもよい。

超臨界流体または亜臨界流体は圧力および温度によって密度や極性を変化させることができ、それにより重合前駆体の溶媒（超臨界流体または亜臨界流体）に対する溶解度を変化させることができる。そのため、2種以上の重合前駆体を重合する場合、重合圧力および重合温度を制御することにより、得られる重合体の組成を制御することができる。また、重合中に圧力および温度の少なくとも一方を変動させることにより、得られる重合体の組成を例えば膜厚方向、あるいは、基材表面に対して垂直方向に変化させることも可能である。

本発明では、上述のような超臨界流体中または亜臨界流体中において、必要に応じて光重合開始剤の存在下、活性エネルギー線の照射により、1種以上の重合前駆体を光重合する。

照射する活性エネルギー線は、重合前駆体や光重合開始剤などに応じて適宜決めることができる。活性エネルギー線としては、波長10～380nmの紫外線、波長380～780nmの可視光線、波長780nm(0.78μm)～2.5μmの近赤外線などが挙げられる。多くの場合、活性エネルギー線としては、波長500nm以下の紫外線または可視光線、さらには波長420nm以下の紫外線または可視光線が用いられ、特に波長380nm以下の紫外線、さらには波長330nm以下の紫外線が用いられる。

なお、照射する活性エネルギー線は単一波長のもの、あるいは、分光分布(発光分布)においてそのピークが1つであるものでなくてもよく、上記の波長の光が含まれていればどのような分光分布を有するものであってもよい。

活性エネルギー線照射に用いられるランプ類(光源)は、一般に使用されているものが使用でき、例えば、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、中圧水銀灯、低圧水銀灯、ケミカルランプ、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、水銀-キセノン灯、タングステン灯、水素ランプ、重水素ランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯やUVレーザー(波長:351nm～364nm)に発振線を持つレーザー、ヘリウム・カドミニウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザーなどが挙げられる。

活性エネルギー線の照射量(積算光量)は、所望の重合体の重合度や重合体膜の膜厚、突起部を含む重合体の突起部の高さなどに応じて適宜決めることができる。活性エネルギー線の照射量は、例えば、0.5mJ/cm<sup>2</sup>～100J/cm<sup>2</sup>とすることができ、1mJ/cm<sup>2</sup>以上がより好ましく、また、10J/cm<sup>2</sup>以下がより好ましい。

なお、活性エネルギー線の照射量は、

活性エネルギー線の照射量(J/cm<sup>2</sup>) = 活性エネルギー線の強度(W/cm



<sup>2</sup>) × 照射時間 (s e c)

で定義される。

活性エネルギー線の照射量の調節は、照射時間、ランプ出力などによって行うことができる。

活性エネルギー線の強度は適宜決めることができ、例えば、 $0.01 \text{ mW/cm}^2 \sim 1 \text{ TW/cm}^2$  ( $\text{TW/cm}^2$ ) とすることができる。また、活性エネルギー線の照射時間は、その強度に合わせて、所望の照射量が得られるように決めればよい。

本発明においては、超臨界流体中または亜臨界流体中に、重合前駆体とナノ粒子（平均粒子径が例えば  $100 \text{ nm}$  以下の超微粒子）とを好ましくは均一に溶解・分散させた後、活性エネルギー線を照射して光重合を行うこともできる。ナノ粒子としては、例えば、ナノカーボン、 $\text{CdSe}$  などが挙げられる。これにより、ナノ粒子が均一に分散した重合体あるいは重合体膜（突起部を含む重合体も含む）を生成することができる。また、必要に応じて、他の添加剤を配合することもできる。

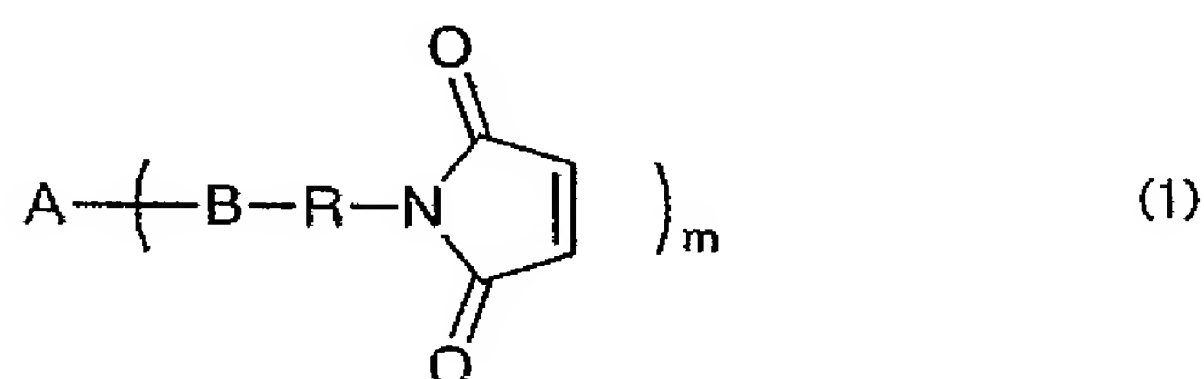
本発明に適用できる重合前駆体は、溶媒である超臨界流体または亜臨界流体に溶解し、光重合性を有するものであれば特に制限されない。重合前駆体は、その一部が超臨界流体または亜臨界流体に溶解している状態で重合することもできる。また、重合前駆体はモノマー、オリゴマーあるいはポリマーであってもよい。

重合前駆体としては、例えば、置換基を有していてもよいマレイミド基、置換基を有していてもよい（メタ）アクリロイル基、置換基を有していてもよい環状エーテル構造、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいビニレン基、置換基を有していてもよいスチリル基およびアジド基からなる群より選ばれる1種以上の構造を有する化合物が挙げられる。ここで、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基を意味する。これらの基を2つ以上有する場合、同一の基のみを有していてもよく、また、異なる基を有していてもよい。なお、置換基は、重合反応を阻害しないものであれば特

に制限されず、例えば、炭素数 12 以下の炭化水素基、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、シアノ基などが挙げられる。

重合前駆体としては、光重合開始剤非存在下で光重合する化合物である自発光重合性化合物が好ましい。

自発光重合性化合物である重合前駆体としては、例えば、末端にマレイミド基を少なくとも 1 つ有するマレイミド系化合物、具体的には、下記一般式 (1) で表されるマレイミド系化合物が挙げられる。



(式中、Aは、置換基を有していてもよい炭化水素基、または、置換基を有していてもよい炭化水素基がエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合およびカーボネート結合からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの結合で結ばれた分子量 400～100,000 の (ポリ) エーテル連結鎖または (ポリ) エーテル残基、(ポリ) エステル連結鎖または (ポリ) エステル残基、(ポリ) ウレタン連結鎖または (ポリ) ウレタン残基、あるいは、(ポリ) カーボネート連結鎖または (ポリ) カーボネート残基を表す。Bはエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合を表す。Rは、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。mは 1～6 の整数を表す。

ただし、mが 2 以上の整数である場合、BおよびRは全て同じである必要はなく、2 種以上が混在するものであってもよい。)

一般式 (1) 中の m は、単独で硬化膜を形成する点から、2～6 の整数であることが好ましい。

一般式 (1) 中の R としては、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリール

アルキレン基、シクロアルキルアルキレン基が好ましい。ここで、アルキレン基は直鎖状であっても、分岐状であってもよい。また、アリアルアルキレン基あるいはシクロアルキルアルキレン基は、主鎖にアリアル基またはシクロアルキル基を有していてもよく、また、分枝鎖にアリアル基またはシクロアルキル基を有していてもよい。Rとしては、硬化性の点から、炭素数1～5の直鎖アルキレン基または炭素数1～5の分岐アルキレン基が好ましい。

一般式(1)中のRの具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基などの直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチル基などの分岐アルキレン基；シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基；ベンジレン基、2,2-ジフェニルトリメチレン基、1-フェニルエチレン基、1-フェニルテトラエチレン基、2-フェニルテトラエチレン基などの主鎖または側鎖にアリアル基を有するアリアルアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基、2-シクロヘキシルテトラエチレン基などの主鎖または側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルキレン基などが挙げられる。

一般式(1)中のAは、置換基を有していてもよい炭化水素基、または、置換基を有していてもよい炭化水素基がエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合およびカーボネート結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた分子量40～100,000の(ポリ)エーテル連結鎖または(ポリ)エーテル残基(A-1)、(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基(A-2)、(ポリ)ウレタン連結鎖または(ポリ)ウレタン残基(A-3)あるいは

(ポリ) カーボネート連結鎖または (ポリ) カーボネート残基 (A-4) を表す。Aは、これらの連結鎖が繰り返しの一単位となって繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖であってもよい。

一般式 (1) 中の A の具体例としては、例えば、R の具体例として挙げた炭化水素基が挙げられる。

また、一般式 (1) 中の A としては、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの炭化水素基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量 40 ~ 100,000 の (ポリ) エーテル (ポリ) オールから構成される連結鎖または残基 (A-1) ; 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの炭化水素基がエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量 40 ~ 100,000 の (ポリ) エステル (ポリ) オールから構成される連結鎖または残基 (A-2-1) ; 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの炭化水素基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量 40 ~ 100,000 の (ポリ) エーテル (ポリ) オールと、ジー、トリ、ペンター、ヘキサカルボン酸 (以下、ポリカルボン酸と略記する) とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である (ポリ) カルボン酸 { (ポリ) エーテル (ポリ) オール } エステルから構成される連結鎖または残基 (A-2-2) ; 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの炭化水素基がエーテル結合およびエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量 40 ~ 100,000 の (ポリ) エステル (ポリ) オールと、ポリカルボン酸とをエステル化して得られる、末端がポリカルボン酸残基である (ポリ) カルボン酸 { (ポリ) エステル (ポリ) オール } エステルから構成される連結鎖または残基 (A-2-3) ; 直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキ

レン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量100～40,000の(ポリ)エポキシドを開環して得られる連結鎖または残基(A-5);直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量40～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールと、有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖または残基(A-3-1);直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量40～100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールと、有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖または残基(A-3-2);直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基がエーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する分子量40～100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールの炭酸エステルから構成される連結鎖または残基(A-4)などが挙げられる。なお、(A-2-1)、(A-2-2)および(A-2-3)を一般式(1)でいう(ポリ)エステル連結鎖または(ポリ)エステル残基A-2とする。(A-3-1)および(A-3-2)を一般式(1)でいう(ポリ)ウレタン連結鎖または(ポリ)ウレタン残基(A-3)とする。

上記の連結鎖または残基(A-1)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類;エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネ



オペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールなどのアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物などが挙げられる。中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。さらに、上記の連結鎖または残基(A-1)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランとの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランとの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールなどの炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)などの多価水酸基化合物などが挙げられる。

上記の連結鎖または残基(A-2-1)を構成する(ポリ)エステル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、あるいは、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールなどのアルキレングリコール類の $\epsilon$ -カプロラクトン変性物、 $\gamma$ -ブチロラクトン変性物、 $\delta$ -バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物；アジピン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールなどのポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールなどのポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールなどのポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセ

リンのテトラヒドロフラン変性物)などの多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸などのジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンなどの多価水酸基含有化合物と、脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドなどの多価水酸基含有化合物などが挙げられる。

上記の連結鎖または残基 (A-2-2) を構成する末端がポリカルボン酸である (ポリ) カルボン酸 { (ポリ) エーテル (ポリ) オール} エステルとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸などのポリカルボン酸と、上記 (A-1) で示した (ポリ) エーテル (ポリ) オールとのエステル化で得られる、末端がポリカルボン酸である (ポリ) カルボン酸 { (ポリ) エーテル (ポリ) オール} エステルなどが挙げられる。

上記の連結鎖または残基 (A-2-3) を構成する末端がポリカルボン酸である (ポリ) カルボン酸 { (ポリ) エステル (ポリ) オール} エステルとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、フマル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、シトリック酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸などのジ-、トリ-、ペンター、ヘキサーカルボン酸と、上記 (A-2) に示した (ポリ) エステル (ポリ) オールとのエステル化で得られる、末端がポリカルボン酸である (ポリ) カルボン酸 { (ポリ) エステル (ポリ) オール} エステルが挙げられる。

上記の連結鎖または残基 (A-5) を構成する (ポリ) エポキシドとしては、例えば、(メチル) エピクロルヒドリンと、ビスフェノールAやビスフェノール

F、それらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；（メチル）エピクロルヒドリンと、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、それらのエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロルヒドリン変性水添ビスフェノール型のエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂；フェノール、ビスフェノールなどと（メチル）エピクロルヒドリンとの反応物；テレフタル酸、イソフタル酸またはピロメリット酸のグリシジルエステルなどの芳香族エポキシ樹脂；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類、それらのアルキレンオキシド変性物のポリグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオールなどの脂肪族多価アルコールや、それらのアルキレンオキシド変性物のグリシジルエーテル；アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル；多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオール、グリシジルエーテル；グリシジル（メタ）アクリレートやメチルグリシジル（メタ）アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンなどの脂肪族エポキシ樹脂などが挙げられる。

上記連結鎖または残基（A-3）を構成する（ポリ）エーテル（ポリ）イソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート化合物；2，4-トリレンジイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネートの2量体、2，6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニ

ルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサノー-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサノー-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-（イソシアネートメチレン）シクロヘキサンなどの脂環式ジイソシアネートなどのポリイソシアネートと、（ポリ）エーテル（ポリ）オールとのウレタン化反応によって得られる（ポリ）エーテル（ポリ）イソシアネート等が挙げられる。

ポリイソシアネートとの反応に用いる（ポリ）エーテル（ポリ）オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールなどのアルキレングリコール類のエチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物などが挙げられる。中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。さらに、ポリイソシアネートとの反応に用いる（ポリ）エーテル（ポリ）オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランとの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランとの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールなどの炭化水素系ポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）などの多価水酸基化合物などが挙げられる。

上記の連結鎖または残基（A-3-1）を構成する（ポリ）エステル（ポリ）イソシアネートとしては、例えば、連結鎖または残基（A-1）で挙げたポリイ

ソシアネートと、(ポリ) エステル (ポリ) オールとのウレタン化で得られる (ポリ) エステル (ポリ) イソシアネートなどが挙げられる。

ポリイソシアネートとの反応に用いる (ポリ) エステル (ポリ) オールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールなどのアルキレングリコール類の  $\epsilon$ -カプロラクトン変性物、 $\gamma$ -ブチロラクトン変性物、 $\delta$ -バレロラクトン変性物またはメチルバレロラクトン変性物；アジピン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールなどのポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールなどのポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールなどのポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）などの多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸などのジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンなどの多価水酸基含有化合物と、脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドなどの多価水酸基含有化合物などが挙げられる。

上記の連結鎖または残基 (A-4) を構成する (ポリ) エーテル (ポリ) オールとしては、例えば、連結鎖または残基 (A-1) で挙げた (ポリ) エーテル (ポリ) オールなどが挙げられる。

(ポリ) エーテル (ポリ) オールとの炭酸エステル化に用いる化合物としては、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、フォスゲンなどが挙げられる。また、エポキシドと二酸化炭素との交互重合によってもポリカーボネート化することができる。

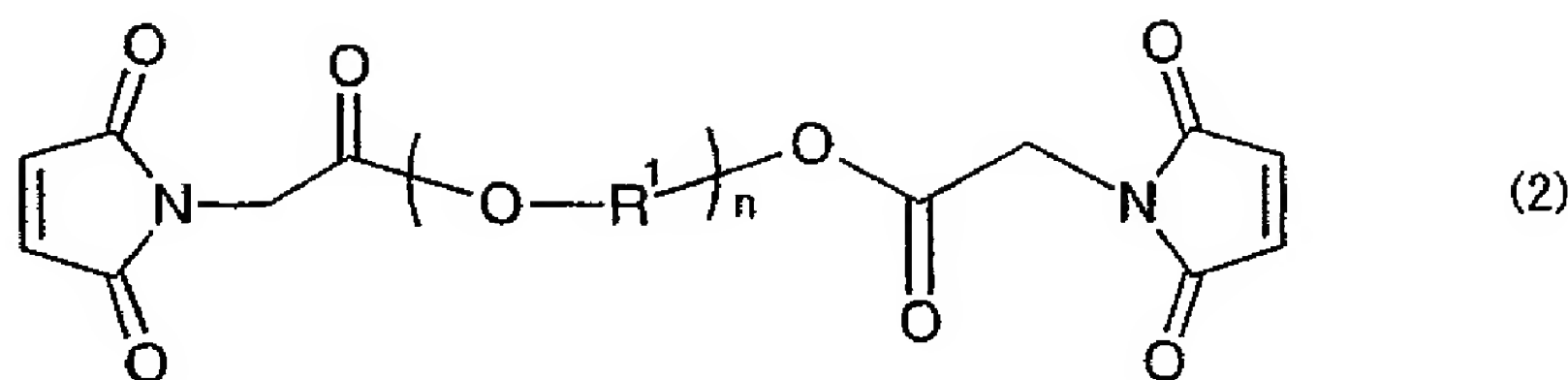
これらの中でも、一般式 (1) 中の A としては、炭素数 2 ~ 24 の直鎖アルキ



レン基、炭素数2～24の分枝アルキレン基、水酸基を有する炭素数2～24のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリール基およびアリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基が、エーテル結合およびエステル結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合で結ばれた分子量100～100,000の（ポリ）エーテル連結鎖または（ポリ）エーテル残基（A-1）あるいは（ポリ）エステル連結鎖または（ポリ）エステル残基（A-2）が好ましく、炭素数2～24の直鎖アルキレン基、炭素数2～24の分枝アルキレン基、水酸基を有する炭素数2～24のアルキレン基および／またはアリール基を含む繰り返し単位からなる分子量100～100,000の（ポリ）エーテル連結鎖または（ポリ）エーテル残基（A-1）、あるいは、炭素数2～24の直鎖アルキレン基、炭素数2～24の分枝アルキレン基、水酸基を有する炭素数2～24のアルキレン基および／またはアリール基を含む繰り返し単位からなる分子量100～100,000の（ポリ）エステル連結鎖または（ポリ）エステル残基（A-2）がより好ましい。

上記一般式（1）で表されるマレイミド系化合物としては、硬化性の点から、Rは炭素数1～5のアルキレン基であり、Bは-COO-または-OCO-で表されるエステル結合であり、Aは炭素数2～6の直鎖アルキレン基、炭素数2～6の分枝アルキレン基または水酸基を有する炭素数2～6のアルキレン基を含む繰り返し単位からなる分子量100～1,000の（ポリ）エーテル連結鎖または（ポリ）エーテル残基（A-1）であるマレイミド系化合物が好ましい。

このようなマレイミド系化合物として、例えば、下記一般式（2）で表されるポリエーテルビスマレイミド酢酸エステルが挙げられる。



(式中、 $R^1$ はアルキレン基を表し、 $n$ は1～1,000の整数である。)

上記一般式(1)で表わされるマレイミド系化合物は、例えば、カルボキシル基を有するマレイミド化合物と、カルボキシル基と反応する化合物とから公知の方法により合成することができる。カルボキシル基と反応する化合物としては、例えば、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合および/またはエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～1,000,000の2～6官能のポリオールまたはポリエポキシドなどが挙げられる。

また、上記一般式(1)で表わされるマレイミド系化合物は、ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物と、ヒドロキシル基と反応する化合物とから、公知の方法により合成することができる。ヒドロキシル基と反応する化合物としては、例えば、直鎖アルキレン基、分枝アルキレン基、シクロアルキレン基およびアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合および/またはエステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100～1,000,000の1分子中に2～6個のカルボキシル基、エーテル結合またはエステル結合を有するジ、トリ、ペンター、ヘキサカルボン酸、(ポリ)イソシアネート、炭酸エステルまたはホスゲンなどが挙げられる。

重合前駆体としては、その他に、以下のような化合物が挙げられる。

マレイミド基を1つ有する化合物としては、例えば、メチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-tert-ブチルフェニル)

ル) マレイミド、N-(2-フルオロフェニル) マレイミド、N-(2-クロロフェニル) マレイミド、N-(2-ブロモフェニル) マレイミド、N-(2-ヨードフェニル) マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N, N'-メチレンビス(N-フェニル) モノマレイミド、ヒドロキシメチルマレイミド、ヒドロキシエチルマレイミド、2-エチルカーボネートエチルマレイミド、2-イソプロピルウレタンエチルマレイミド、2-アクリロイルエチルマレイミド、アセトキシエチルマレイミド、アミノフェニルマレイミド、N-(2-CF<sub>3</sub>-フェニル) マレイミド、N-(4-CF<sub>3</sub>-フェニル) マレイミド、N-(2-CF<sub>3</sub>-フェニル) メチルマレイミド、N-(2-ブロモ-3, 5-CF<sub>3</sub>-フェニル) マレイミドなどが挙げられる。

マレイミド基を2つ以上有する化合物としては、例えば、N, N'-エチレンビスマレイミド、N, N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ビフェニルビスマレイミド、N, N'-3, 3'-ビフェニルビスマレイミド、N, N'-(4, 4'-ジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N'-3, 3'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N'-メチレンビス(3-クロロ-p-フェニレン) ビスマレイミド、N, N'-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N, N'-(2, 2'-ジエチル-6, 6'-ジメチル-4, 4'-メチレンジフェニレン) ビスマレイミド、N, N'-1, 2-フェニレンビスマレイミド、N, N'-1, 3-フェニレンビスマレイミド、N, N'-1, 4-フェニレンビスマレイミド、2, 2'-ビス(4-N-マレイミドフェニル) プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-N-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2'-ビス[3-tert-ブチル-5-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2'-ビス(4-N-マレイミド-2-メチル-5-エチルフェニル) プロパン、2, 2'-ビス(4-N-マレイミド-2, 5-ジブロモフェニル) プロパン、ビス(4-N-マレイミドフェニル) メタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-マレイミドフェニル) メタン、ビス(3-エチル

ー5ーメチルー4ーマレイミドフェニル)メタン、ビス(3, 5ージエチルー4ーマレイミドフェニル)メタン、ビス(3ーメチルー4ーマレイミドフェニル)メタン、ビス(3ーエチルー4ーマレイミドフェニル)メタン、mージーNーマレイミドベンゼン、2, 6ービス[2ー(4ーマレイミドフェニル)プロピル]ベンゼン、N, N'ー2, 4ートルイレンビスマレイミド、N, N'ー2, 6ートルイレンビスマレイミド、N, N'ー4, 4ージフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'ー3, 3ージフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'ー4, 4ージフェニルスルフィドビスマレイミド、N, N'ー3, 3ージフェニルスルフィドビスマレイミド、N, N'ー4, 4ージフェニルスルホンビスマレイミド、N, N'ー3, 3ージフェニルスルホンビスマレイミド、N, N'ー4, 4ージフェニルスルホンビスマレイミド、N, N'ー4, 4ージフェニルケトンビスマレイミド、N, N'ー3, 3ージフェニルケトンビスマレイミド、N, N'ー4, 4ージフェニルー1, 1ープロパンビスマレイミド、N, N'ー3, 3ージフェニルー1, 1ープロパンビスマレイミド、3, 3'ージメチルーN, N'ー4, 4ージフェニルメタンビスマレイミド、3, 3'ージメチルーN, N'ー4, 4'ービフェニルビスマレイミド、1, 3ービス(3ーマレイミドフェノキシベンゼン、ビス(4ーマレイミドフェニル)メタン、ビス[4ー(3ーマレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、2, 2ービス[4ー(4ーマレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1ービス[4ー(4ーマレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1ービス[3ーメチルー4ー(4ーマレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1ービス[3ークロロー4ー(4ーマレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1ービス[3ーブromoー4ー(4ーマレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1ービス[4ー(3ーマレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2ービス[4ー(3ーマレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1ービス[4ー(4ーマレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1ービス[3ーメチルー4ー(4ーマレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1ービス[3ークロロー4ー(4ーマレイミドフェノキシ)フェニル]

エタン、1, 1-ビス [3-ブromo-4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2-ビス (4-マレイミドフェニル) プロパン、2, 2-ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-クロロ-4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-ブromo-4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-エチル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-プロピル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-イソプロピル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-sec-ブチル-4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-メトキシ-4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] ブタン、3, 3-ビス [4-(4-マレイミドフェノキシ) フェニル] ペンタン、4, 4'-ビス (3-マレイミドフェノキシ) ビフェニル、ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] ケトン、ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホキシド、ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4-(3-マレイミドフェノキシ) フェニル] エーテル、N, N'-p-ベンゾフェノンビスマレイミド、N, N'-ドデカメチレンビスマレイミド、N, N'-m-キシリレンビスマレイミド、N, N'-p-キシリレンビスマレイミド、N, N'-1, 3-ビスメチレンシクロヘキサンビスマレイミド、N, N'-1, 4-ビスメチレンシクロヘキサンビスマレイミド、N, N'-2, 4-トリレンビスマレイミド、N, N'-2, 6-トリレンビスマレイミド、N, N'-ジフェニルエタンビスマレイミド、N, N'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N'-(メチレン-ジテトラヒドロフェニル) ビスマレイミド、N, N'-(3-エチル)-4, 4'-ジフェニル



メタンビスマレイミド、N, N' - (3, 3-ジメチル) - 4, 4-ジフェニル  
 メタンビスマレイミド、N, N' - (3, 3-ジエチル) - 4, 4-ジフェニル  
 メタンビスマレイミド、N, N' - (3, 3-ジクロロ) - 4, 4-ジフェニル  
 メタンビスマレイミド、N, N' - トリジンビスマレイミド、N, N' - イソホ  
 ロンビスマレイミド、N, N' - p, p' - ジフェニルジメチルシリルビスマレイ  
 ミド、N, N' - ベンゾフェノンビスマレイミド、N, N' - ジフェニルプロパ  
 ンビスマレイミド、N, N' - ナフタレンビスマレイミド、N, N' - 4, 4-  
 (1, 1-ジフェニル-シクロヘキサン) ビスマレイミド、N, N' - 3, 5-  
 (1, 2, 4-トリアゾール) ビスマレイミド、N, N' - ピリジン-2, 6-  
 ジイルビスマレイミド、N, N' - 5-メトキシ-1, 3-フェニレンビスマレ  
 イミド、1, 2-ビス(2-マレイミドエトキシ) エタン、1, 3-ビス(3-  
 マレイミドプロポキシ) プロパン、N, N' - 4, 4-ジフェニルメタン-ビス  
 -ジメチルマレイミド、N, N' - ヘキサメチレン-ビス-ジメチルマレイミド、  
 N, N' - 4, 4' - (ジフェニルエーテル) - ビス-ジメチルマレイミド、N,  
 N' - 4, 4' - (ジフェニルスルホン) - ビス-ジメチルマレイミド、トリエ  
 チレングリコールビスカーボネートビスエチルマレイミド、イソホロンビスウレ  
 タンビスエチルマレイミド、ビスエチルマレイミドカーボネート、4, 9-ジオ  
 キサー-1, 12ドデカンビスマレイミド、ビスプロピルマレイミド、ドデカンN,  
 N' - ビスマレイミド、N - (2, 4, 6-イソプロピル-3-マロイミドフェ  
 ニル) マレイミドなどが挙げられる。

また、3, 4, 4' - トリアミノジフェニルメタン、トリアミノフェノールな  
 どと無水マレイン酸との反応で得られるマレイミド系化合物や、トリス- (4-  
 アミノフェニル) - ホスフェートあるいはトリス- (4-アミノフェニル) - チ  
 オホスフェートと無水マレイン酸との反応で得られるマレイミド系化合物も挙げ  
 られる。

また、含フッ素ビスマレイミド系化合物としては、例えば、2, 2' - ビス (4-  
 マレイミドフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス [4- (3

ーマレイミドフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオ  
 ロプロパン、2, 2'-ビス [4- (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] -  
 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス [4- (4-  
 マレイミド-2-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1,  
 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス [3, 5-ジメチルー (4-  
 マレイミドフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオ  
 ロプロパン、2, 2'-ビス [3, 5-ジブロモ- (4-マレイミドフェノキシ)  
 フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス  
 [3, 5-ジメチルー (4-マレイミドフェノキシ) フェニル] -1, 1, 1,  
 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス [3-マレイミド-5-  
 (トリフルオロメチル) フェニル] -1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ  
 プロパン、2, 2'-ビス (3-フルオロ-5-マレイミドフェニル) -1, 1,  
 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ビスマレイミド-5, 5'  
 -ビス (トリフルオロメチル) ビフェニル、3, 3'-ジフルオロ-5, 5'  
 -ビスマレイミドビフェニル、3, 3'-ビスマレイミド-5, 5'-ビス (ト  
 リフルオロメチル) ベンゾフェノン、3, 3'-ジフルオロ-5, 5'-ビスマ  
 レイミドベンゾフェノン、1, 3-ビス [3-マレイミド-5- (トリフルオロ  
 メチル) フェノキシ] ベンゼン、1, 4-ビス [3-マレイミド-5- (トリフ  
 ルオロメチル) フェノキシ] ベンゼン、1, 3-ビス (3-フルオロ-5-マレ  
 イミドフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (3-フルオロ-5-マレイミドフ  
 エノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3-フルオロフェノキシ) -5-フルオロ  
 ベンゼン、1, 3-ビス (3-フルオロ-5-マレイミドフェノキシ) -5-フ  
 ルオロベンゼン、3, 5-ビス [3-マレイミドフェノキシ] ベンゾトリフルオ  
 リド、3, 5-ビス [3-マレイミド-5- (トリフルオロメチル) フェノキシ  
 ] ベンゾトリフルオリド、ビス (3-フルオロ-5-マレイミドフェニル) エー  
 テル、ビス [3-マレイミド-5- (トリフルオロメチル) フェニル] エーテル、  
 ビス (3-フルオロ-5-マレイミドフェニル) スルフィド、ビス [3-マレイ

ミドー5-(トリフルオロメチル)フェニル]スルフィド、ビス(3-フルオロ-5-マレイミドフェニル)スルホン、ビス[3-マレイミド-5-(トリフルオロメチル)フェニル]スルホン、1,3-ビス(3-フルオロ-5-マレイミドフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス[3-マレイミド-5-(トリフルオロメチル)フェニル]-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどが挙げられる。

また、マレイミド系化合物としては、マレイミド基を1つ以上有するオリゴマーおよびポリマーも挙げられる。

このオリゴマーの種類は特に制限されず、例えば、上記のマレイミド系化合物とポリアミン類とのマイケル付加反応により得られるもの、マレイン酸類および/または無水マレイン酸類とジアミンとを反応させて得られるものなどが挙げられる。また、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られる末端無水物基を有するポリイミド前駆体と、エポキシ樹脂とマレイミド基含有モノカルボン酸との反応物であるマレイミド化合物などの水酸基含有マレイミド化合物とを反応させて得られるものや、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させて得られる末端無水物基を有するポリイミド前駆体と、エポキシ樹脂とマレイミド基含有モノカルボン酸との反応物であるマレイミド化合物などの水酸基含有マレイミド化合物と、ポリオール化合物とを反応させて得られるものなどが挙げられる。

さらには、マレイミド基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

(メタ)アクリロイル基を1つ以上有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸

オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ラウリルトリデシル、(メタ) アクリル酸トリデシル、(メタ) アクリル酸セチルステアリル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等の(メタ) アクリル酸エステル類；(メタ) アクリル酸アミド、(メタ) アクリル酸メチロールアミド等の(メタ) アクリル酸アミド類；(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ブチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル等の反応性アクリル系モノマー類；ジ(メタ) アクリル酸エチレン、ジ(メタ) アクリル酸ジエチレングリコール、ジ(メタ) アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ) アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ(メタ) アクリル酸デカエチレングリコール、ジ(メタ) アクリル酸ペンタデカエチレングリコール、ジ(メタ) アクリル酸ペンタコンタヘクタエチレングリコール、ジ(メタ) アクリル酸ブチレン、(メタ) アクリル酸アリル、トリ(メタ) アクリル酸トリメチロールプロパン、テトラ(メタ) アクリル酸ペンタエリスリトール、ジ(メタ) アクリル酸フタル酸ジエチレングリコール等の架橋性アクリル系モノマー類；ジエチレングリコール変性ノニルフェノール(メタ) アクリレート、イソデシル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレート、セチル(メタ) アクリレート、ステアリル(メタ) アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ) 2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート等の単官能(メタ) アクリル化合物などが挙げられる。

その他に、(メタ) アクリロイル基を2つ以上有する化合物としては、例えば、1, 4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)

) アクリレート、ヒドロキシプロピオン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド変性グリセリントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、イソシアヌール酸エチレンオキシド変性トリ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

また、イソボルニル (メタ) アクリレート、ノルボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテノキシエチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテノキシプロピル (メタ) アクリレートなど、ジエチレングリコールジシクロペンテニルモノエーテルの (メタ) アクリル酸エステル、オリゴオキシエチレンまたはオリゴプロピレングリコールジシクロペンテニルモノエーテルの (メタ) アクリル酸エステルなど、ジシクロペンテニルシンナメート、ジシクロペンテノキシエチルシンナメート、ジシクロペンテノキシエチルモノフマレートまたはジフマレートなど、3, 9-ビス (1, 1-ビスメチル-2-オキシエチル) -スピロ [5, 5] ウンデカン、3, 9-ビス (1, 1-ビスメチル-2-オキシエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2-オキシエチル) -スピロ [5, 5] ウンデカン、3, 9-ビス (2-オキシエチル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカンなどのモノ-、ジ (メタ) アクリレート、あるいは、これらのスピログリコールのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド付加重合体のモノ-、ジ (メタ) アクリレート、または、これらのモノ (メタ) アクリレートのメチルエーテル、1-アザビ



シクロ〔2, 2, 2〕-3-オクテニル(メタ)アクリレート、ビシクロ〔2, 2, 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボキシルモノアリルエステルなど、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

また、(メタ)アクリロイル基を1つ以上有するオリゴマーおよびポリマーも挙げられる。

このオリゴマーの種類は特に制限されず、例えば、オリゴエチレングリコール、エポキシ樹脂オリゴマー、ポリエステル樹脂オリゴマー、ポリアミド樹脂オリゴマー、ウレタン樹脂オリゴマー、オリゴビニルアルコール、フェノール樹脂オリゴマーなどが挙げられる。

これらの具体例としては、エポキシ樹脂オリゴマーのアクリル酸エステル(例えば、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルジアクリレート)、エポキシ樹脂オリゴマーとアクリル酸とメチルテトラヒドロフタル酸無水物との反応生成物、エポキシ樹脂オリゴマーと2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物、エポキシ樹脂オリゴマーとジグリシジルエーテルとジアリルアミンとの反応生成物、グリシジルジアクリレートと無水フタル酸との開環共重合エステル、メタクリル酸二量体とポリオールとのエステル、アクリル酸と無水フタル酸とプロピレンオキシドとから得られるポリエステル、オリゴエチレングリコールと無水マレイン酸とグリシジルメタクリレートとの反応生成物、オリゴビニルアルコールとN-メチロールアクリルアミドとの反応生成物、オリゴビニルアルコールを無水コハク酸でエステル化した後にグリシジルメタクリレートを付加させたもの、ピロメリット酸二無水物のジアリルエステル化物にp, p'-ジアミノジフェニルを反応させて得られるオリゴマー、エチレン-無水マレイン酸共重合体とアリルアミンとの反応生成物、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応生成物、これにさらにグリシジルメタクリレートを反応させたもの、ウレタン結合を介してオリゴオキシアルキレンセグ

メントまたは飽和オリゴエステルセグメントあるいはその両方が連結し、両末端にアクリロイル基またはメタクロイル基を有するウレタン系オリゴマー、末端アクリル変性イソブレンゴムまたはブタジエンゴムなどが挙げられる。

また、(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーの具体例としては、オリゴエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノニルフェノールEO変成(メタ)アクリレート、オリゴプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

また、少なくともいずれか一方の末端ケイ素に、(メタ)アクリロイル基あるいは(メタ)アクリロイル基を含む基が1つ以上結合している(メタ)アクリロイル基含有シリコンオリゴマーも挙げられる。シリコンオリゴマー自身の構造としては、例えば、炭素数2以上のアルキルシロキサン構造単位、アリールシロキサン構造単位またはアラルキルシロキサン構造単位のいずれか1つ以上を含むものが挙げられる。

さらには、(メタ)アクリロイル基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

環状エーテル構造を1つ以上有する化合物としては、2～12個の炭素と1～6個の酸素とを含む環状エーテル構造、特には-O-O-を含む橋かけ構造を1つ以上有する含環状エーテル化合物が挙げられる。より具体的には、グリシジル基などのエポキシ環を有する化合物が挙げられる。

環状エーテル構造を1つ以上有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

また、環状エーテル構造を1つ以上有するオリゴマーおよびポリマーも挙げられる。

環状エーテル構造を有するオリゴマーとしては、例えば、オリゴエチレングリコールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

さらには、これらの環状エーテル構造を有する基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

アルケニル基を1つ以上有する化合物としては、ビニル基および／またはアリル基を1つ以上有する化合物が挙げられる。アルケニル基を1つ以上有する化合物としては、例えば、ポリビニルケイ皮酸エステル類などが挙げられる。

さらには、アルケニル基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

ビニレン基を1つ以上有する化合物としては、例えば、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物、不飽和ポリエステルなどが挙げられる。また、ビニレン基を1つ以上有する化合物として、シンナミル基 ( $C_6H_5-CH=CH-CH_2-$ ) あるいはシンナミリデン基 ( $C_6H_5-CH=CH-CH=$ ) を1つ以上有する化合物も挙げられる。このような化合物としては、例えば、ポリビニルシンナメートが挙げられる。ポリビニルシンナメートは、例えば、ポリビニルアルコールに  $C_6H_5-CH=CH-CH_2-COCl$  を反応させることによって得ること

ができる。

さらには、ビニレン基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

スチリル基を1つ以上有する化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルー p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレンなどが挙げられる。また、ポリビニルベンザルアセトフェノン類、ポリビニルスチリルピリジン類などが挙げられる。

さらには、スチリル基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

アジド基を1つ以上有する化合物としては、例えば、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンジル)メチルシクロヘキサノンなどが挙げられる。

さらには、アジド基1つ以上が、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アルキド系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、フェノール系樹脂、ポリアミド樹脂およびこれらの2種以上の変性樹脂などのポリマー成分あるいはオリゴマー成分に結合した化合物も挙げられる。

また、上記のようなモノマーと共重合可能なモノマーとして、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル化合物類；塩化ビニルおよび塩化ビニリデン等のハロゲン含有ビニル化合物類；酢酸ビニルおよびプロピオ

ン酸ビニル等の有機酸基含有ビニル化合物類；エチレン、マレイン酸およびイタコン酸等の反応性単量体類；アクリル変性シリコーン類；クロロエチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチリデンノルボルネン、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシアヌレート等の架橋性共重合モノマー類などが挙げられる。

以上のような重合前駆体は1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、重合中に、重合する重合前駆体の組成を変化させること等により、得られる重合体の組成を例えば膜厚方向、あるいは、基材表面に対して垂直方向に変化させることも可能である。

自発光重合性化合物以外の重合前駆体を重合する場合、光重合開始剤が必要である。光重合開始剤としては、超臨界流体または亜臨界流体あるいは重合前駆体に溶解するものであれば特に制限されず、用いる超臨界流体または亜臨界流体や重合前駆体などに応じて適宜決めることができる。

光重合開始剤としては、例えば、ジメチル（2，2′-アゾビスイソブチレート）、ジエチル（2，2′-アゾビスイソブチレート）などのジアルキル（2，2′-アゾビスイソブチレート）、2，2′-アゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）、2，2′-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2，2′-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系開始剤；tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、過酸化ベンゾイル等の過酸化物系開始剤などが挙げられる。

その他の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類；2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）



ーブタンー1ーオン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、9，10ーアントラキノン、2ーエチルー9，10ーアントラキノンなどが挙げられる。

光重合開始剤としては、さらに、ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジル、キサントン、チオキサントン、アントラキノン等の芳香族カルボニル化合物；アセトフェノン、プロピオフェノン、 $\alpha$ ーヒドロキシイソブチルフェノン、 $\alpha$ ， $\alpha'$ ージクロルー4ーフェノキシアセトフェノン、1ーヒドロキシー1ーシクロヘキシルアセトフェノン、アセトフェノン等のアセトフェノン類；ベンゾイルパーオキサイド、tertーブチルーパーオキシベンゾエート、tertーブチルーパーオキシー2ーエチルヘキサノエート、tertーブチルヒドロパーオキサイド、ジーtertーブチルジパーオキシイソフタレート、3，3'，4，4'ーテトラ（tertーブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等の有機過酸化物；ジフェニルヨードニウムブロマイド、ジフェニルヨードニウムクロライド等のジフェニルハロニウム塩；四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ヨードホルム等の有機ハロゲン化合物；3ーフェニルー5ーイソオキサゾロン、2，4，6ートリス（トリクロロメチル）ー1，3，5ートリアジンベンズアントロン等の複素環式および多環式化合物；2，2'ーアゾビス（2，4ージメチルバレロニトリル）、2，2'ーアゾビスイソブチロニトリル、1，1'ーアゾビス（シクロヘキサノー1ーカルボニトリル）、2，2'ーアゾビス（2ーメチルブチロニトリル）等のアゾ化合物；ヨーロッパ特許152377号公報に記載の鉄ーアレン錯体（Iron-Arene Complex）；特開昭63ー221110号公報に記載のチタノセン化合物などが挙げられる。

以上のような光重合開始剤は1種を用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

光重合開始剤の使用量は適宜決めることができ、例えば、重合前駆体100質量部に対して0.1～30質量部程度とすることができる。

また、必要に応じて、上記の光重合開始剤と光重合開始助剤（増感剤）とを併用することができる。光重合開始助剤としては、例えば、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、N, N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどが挙げられる。

本発明においては、製造される重合体や光重合開始剤と相互作用性を有する分光増感剤を使用することができる。分光増感剤としては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系などの色素類が挙げられる。なお、ここでいう「相互作用」には、励起された分光増感剤から、製造される重合体および／または光重合開始剤へのエネルギー移動や電子移動などが含まれる。

次に、図面を参照しながら、本発明の重合体の製造方法の一実施形態を説明する。図1に、製造装置の一例の概略構成図を示す。1は二酸化炭素ポンプ、2は二酸化炭素供給用ポンプ、3は高温・高圧状態を維持できる反応器、4は温度制御手段、5は活性エネルギー線を入射するための窓（例えば石英窓）、5'は窓（例えば石英窓）、6は光源、7は減圧弁、8は活性エネルギー線を透過する基材（活性エネルギー線透過基材）、9はマグネチックスターラー、10は攪拌子（回転子）である。なお、窓5'は設けなくてもかまわない。

まず、反応器3に設けられた活性エネルギー線透過性の窓5の内側に、活性エネルギー線透過基材8を配置する。活性エネルギー線透過基材8は、重合反応時、活性エネルギー線の入射面である窓5側の面が超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素に曝されず、活性エネルギー線の出射面が超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素に曝されるように配置する。活性エネルギー線透過基材8は窓5に接するように配置しなくてもよく、活性エネルギー線透過フィルム等の配置用部材を介在させることもできる。

活性エネルギー線透過基材8の固定方法は特に制限されず、例えば、窓を反応

器壁の凹部の底に設け、そこに基材を押し込んで窓に密着させる方法、窓枠に基材を留め具で装着する方法などが挙げられる。また、窓を取り外し可能な構成とし、窓そのものを基材とすることも可能である。

基材としては活性エネルギー線を透過するものであれば特に制限されず、例えば、透明樹脂あるいは半透明樹脂、透明あるいは半透明のガラス、ITO（インジウムスズ酸化物）等の金属酸化物や金属などが挙げられる。基材の材質は、形成する重合体膜の組成なども考慮して選択される。例えば、ビスマレイミド系の重合体膜を形成する場合、基材が石英ガラスであれば形成される重合体膜の密着性は低く、容易に剥がすことができる。一方、基材がPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムであれば密着性が高い重合体膜が形成される。また、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）等のコーティング材料を塗布した基材を使用することもできる。

なお、基材は、任意の形状のものを使用することができる。超臨界流体または亜臨界流体に溶解した重合前駆体は、均一に基材界面に分布した状態で重合し、重合体膜を生成する。そのため、微細な凹凸構造や深い凹凸構造を有する基材上にも、均一に重合体膜を形成することが可能である。

また、基材8が配置される活性エネルギー線を入射するための窓5、あるいは、その上に設けられる配置用部材は、重合体膜を形成する基材の形状や所望の重合体膜の形状に合わせてその形状を決めることができる。

反応器3内に活性エネルギー線透過基材8を配置した後、重合前駆体と必要に応じて光重合開始剤とを反応器3に入れる。また、重合前駆体が液体である場合は、重合前駆体と必要に応じて光重合開始剤とを、ポンプにより、それらの貯溜槽から反応器3へと供給することもできる。重合前駆体と光重合開始剤とは、予め加熱器により重合温度に調整した後、反応器3へと供給することもできる。

一方、二酸化炭素は、ポンプ2により、二酸化炭素ポンプ1から反応器3へと供給される。二酸化炭素は、予め加熱器により重合温度に調整した後、反応器3へと供給することもできる。

反応器 3 内の圧力は、供給する二酸化炭素の量により重合圧力に調整する。一方、反応器 3 内の温度は、ヒーター等の温度制御手段 4 により重合温度に調整する。反応器 3 内の圧力の調整と反応器 3 内の温度の調整とは同時に行うこともでき、また、いずれか一方を調整した後にもう一方を調整することもできる。

なお、予め加熱器により重合温度、あるいは、それ以上の温度に調整された重合前駆体と二酸化炭素とを反応器 3 へと供給する場合、重合反応中、反応器 3 内の温度を重合温度に保つことができれば加熱手段などの温度制御手段 4 を設けなくてもよい。

反応器 3 内を所定の圧力および温度にした後、マグネチックスターラー 9 と攪拌子 10 とにより反応器内を攪拌しながら、光源 6 から活性エネルギー線透過性の窓 5 および基材 8 を通して活性エネルギー線を反応器 3 内へ照射することにより、光重合反応を行い、活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面上に重合体膜を形成する。活性エネルギー線は連続照射してもよいし、間欠照射してもよい。活性エネルギー線の照射量を制御することにより、形成される重合体膜の厚さを制御することが可能である。

なお、反応器内を攪拌する攪拌手段は、マグネチックスターラー 9 および攪拌子 10 に制限されない。

また、本発明によれば、基材上の活性エネルギー線が透過した部分に選択的に重合体膜を形成することができる。例えば、マスクパターンを介して活性エネルギー線を照射することにより、所望のパターンを有する重合体膜を形成することができる。この場合、例えば、窓 5 の外側にマスクパターンを貼り合せたり、窓の形状そのものを所定のパターン形状とすればよい。

また、光源としてレーザービームを用いることにより、他の光源と比べて光照射領域を絞ることができるため、微細なパターンを有する重合体膜を形成することが可能になる。また、光源としてレーザービームを用いることにより、他の光源と比べて高強度の光を照射することができ、突起部を含む重合体の突起部の密度ならびにアスペクト（突起部の径に対する高さの比率）の制御がより容易にな

る。

重合反応終了後、減圧弁 7 により二酸化炭素を放出させ、反応器 3 内を大気圧程度にまで減圧する。また、未反応の重合前駆体などを除去し、より高純度の重合体を得るために、反応器 3 内を大気圧よりも低圧に、例えば 1 3 3 P a 以下の真空にした後、大気圧程度に戻してもよい。反応器 3 内の温度を常温程度に戻した後、重合体膜が形成された基材 8 を反応器 3 から取り出す。

重合反応終了後、超臨界状態または亜臨界状態である高圧状態から急減圧することにより、あるいは、高温・高圧状態から急冷・急減圧することにより、製造した重合体を発泡させることができる。超臨界流体または亜臨界流体は、重合体内部への浸透力が強く、かつ、均一であるため、このような処理を行うことにより、均一な多孔質体を形成することができる。

その際、重合体の冷却速度および重合体の減圧速度は適宜決めることができる。重合体の冷却速度および重合体の減圧速度を制御することにより、気孔径を制御することが可能である。重合体の冷却速度および重合体の減圧速度が速いほど、気孔径が大きくなる傾向がある。

なお、重合後、必要に応じて所定時間、超臨界流体中または亜臨界流体中に重合体を放置し、それから急減圧あるいは急冷・急減圧して重合体を発泡させてもよい。

反応器 3 から取り出した基材上に形成された重合体膜は、電磁波の照射、光の照射あるいは加熱により、または、それらを複合してポストキュアすることもできる。

重合反応終了後に反応器 3 内から放出させた二酸化炭素は、回収して再利用することができる。

以上の重合工程はバッチ式で示したが、連続式や半連続式で重合することもできる。

また、本発明の重合体の製造方法を実施するために用いる反応器の形状は、図 1 に示すものに制限されない。例えば、光ファイバー等の光学系を反応器内部に



挿設する構成とし、この光学系を通して活性エネルギー線を反応器内に照射することもできる。

さらに、活性エネルギー線の照射量などの重合条件を適宜選択することにより、基材上に突起部を含む重合体を形成することもできる。この場合、活性エネルギー線の照射方向に沿って重合体が成長していき、重合体の突起部が形成される。すなわち、通常、基材表面に対して垂直方向に重合体が成長していき、重合体の突起部が形成される。なお、通常、活性エネルギー線の照射時間（重合時間）が長くなると、製造される重合体は突起部を含む重合体から連続膜になる傾向がある。

本発明によれば、高さが径の0.1倍以上である突起部を含む重合体、さらには高さが径の1倍以上である突起部を含む重合体、さらには高さが径の2倍以上である突起部を含む重合体、さらには高さが径の3倍以上である突起部を含む重合体、さらには高さが径の5倍以上である突起部を含む重合体を製造することができる。突起部の径に対する高さの比率の上限は特に限定されないが、例えば、突起部の高さを径の50倍とすることができる。

また、本発明によれば、高さが10 nm以上である突起部を含む重合体、さらには高さが0.5  $\mu$ m以上である突起部を含む重合体、さらには高さが1  $\mu$ m以上である突起部を含む重合体、さらには高さが5  $\mu$ m以上である突起部を含む重合体、さらには高さが10  $\mu$ m以上である突起部を含む重合体、さらには高さが30  $\mu$ m以上である突起部を含む重合体、さらには高さが50  $\mu$ m以上である突起部を含む重合体を製造することができる。突起部の高さの上限は特に限定されないが、例えば、突起部の高さを500  $\mu$ mとすることができる。

重合体の突起部の高さは、活性エネルギー線の照射量（積算光量）によって調節することができる。重合体の突起部の高さは活性エネルギー線の照射量にほぼ比例するが、活性エネルギー線の照射量が一定量以上になると重合体の突起部の高さはそれ以上には高くなり、突起部の間隔が狭まってきて連続膜化する傾向がある。

特に、本発明によれば、突起部の高さが径の0.1倍以上であり、かつ、突起部の高さが10nm以上である突起部を含む重合体、さらには突起部の高さが径の1倍以上であり、かつ、突起部の高さが1 $\mu$ m以上である突起部を含む重合体、さらには突起部の高さが径の5倍以上であり、かつ、突起部の高さが50 $\mu$ m以上である突起部を含む重合体を製造することができる。このように、径に対して高さが大きく、しかも、高さが高い突起部を含む重合体は、従来、モノマー等の重合前駆体を重合することによっては得られていなかった。

突起部を含む重合体の突起部の表面密度は特に限定されないが、本発明によれば、例えば突起部の表面密度が0.01個/nm<sup>2</sup>以上、さらには0.1個/nm<sup>2</sup>以上の高い表面密度で突起部を含む重合体を基材上に形成することが可能である。また、突起部を含む重合体の突起部の低密度化も可能であり、突起部の表面密度を例えば0.001個/ $\mu$ m<sup>2</sup>とすることができる。

ここで、突起部を含む重合体が突起状の重合体である場合、突起部の表面密度とは、基材表面における突起状の重合体の密度のことをいう。

本発明によれば、重合反応を行うのと同時に、基材上に重合体膜、あるいは、突起部を含む重合体を形成することができる。また、前述の通り、選択する基材によっては形成される重合体膜、あるいは、突起部を含む重合体を基材から容易に剥離することができるので、例えば、樹脂フィルム（1個以上の突起を有するものも含む）として得ることもできる。

しかも、本発明によれば、微細な凹凸構造や深い凹凸構造を有する基材上にでも、均一に重合体膜、あるいは、突起部を含む重合体を形成することが可能である。例えば、本発明によれば、マイクロリアクターと呼ばれる直径が数十 $\mu$ mの微小反応器内のコーティングも可能である。

また、ナノ粒子や他の添加剤が均一に分散した重合体膜、あるいは、突起部を含む重合体を形成することも可能であり、例えば、着色膜や蛍光膜を形成することもできる。

また、本発明によれば、基材の活性エネルギー線出射面の活性エネルギー線が

透過した部分に選択的に重合体膜、あるいは、突起部を含む重合体を形成することができる。そのため、所望の微細パターンを有する重合体膜、あるいは、所望の微細パターンを有する突起部を含む重合体を形成することが可能である。例えば、本発明は、ITOのパターニングに用いるレジスト膜の形成に適用することができる。

また、上記一般式(1)で表されるマレイミド系化合物を光重合することにより形成される重合体膜は、例えば、光学部材の被覆層、光記録媒体の保護膜などに用いることができる。

さらには、マレイミド系の重合体膜は、半導体装置や配線基板用の絶縁膜、耐湿保護膜、フレキシブルプリント基板などに用いることができる。

本発明の方法により重合体微粒子を製造する場合、反応器に設けられた活性エネルギー線を入射するための窓に重合体が付着して粒子形成が妨げられるようであれば、窓の内側にフッ素系樹脂フィルムを配置して光重合反応を行うことが有効である。

S.Kawata et al., Nature, 412, 697 (2001) に記載のフェムト秒レーザーを用いた、二光子吸収を利用した光重合による3次元構造の形成プロセス、S Shoji and S.Kawata, Appl.Phys.Lett., 75, 737 (1999) に記載のフェムト秒レーザーを用いた、一光子吸収を利用した光重合によるファイバー構造の形成プロセス、あるいは、S Shoji and S.Kawata, Appl.Phys.Lett., 76, 2668 (2000) に記載の干渉光を利用した光重合による3次元フォトニック結晶構造の形成プロセスに本発明を適用することもできる。超臨界流体中または亜臨界流体中において上記のプロセスを行うことにより、液体モノマー中で実施する場合と比べて、液の揺らぎの影響や粘度の影響を低下させ、より微細な構造を形成することができる。

### 実施例

以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれら

の実施例に限定されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

反応器内壁に設けられた凹部の底に石英耐圧窓を有する、容積  $30\text{ cm}^3$  の耐圧反応器に、重合前駆体としてポリエーテルビスマレイミド酢酸エステル（大日本インキ化学工業株式会社製、MIA-200） $1.5\text{ g}$  を仕込んだ。次に、反応器内を攪拌しながら、二酸化炭素をポンペ圧（約  $7\text{ MPa}$ ）で反応器内に導入した後、 $35^\circ\text{C}$  に昇温し、さらに二酸化炭素を反応器内の圧力が  $30\text{ MPa}$  になるように加圧ポンプで導入して超臨界状態とした。重合前駆体であるポリエーテルビスマレイミド酢酸エステルの仕込み濃度は  $2\text{ 質量}\%$  であった。

圧力  $30\text{ MPa}$ 、温度  $37^\circ\text{C}$  で  $1$  時間攪拌した後、光源として石英ファイバーを装着した超高圧水銀灯を用い、反応器の外から石英耐圧窓を介して反応器内へ紫外線を照射量が  $5.7\text{ J/cm}^2$  となるように照射した。このときの紫外線の照射条件は、照射強度  $38\text{ mW/cm}^2$  で照射時間  $151$  秒間とした。照射した紫外線の波長は  $254\sim436\text{ nm}$  の範囲である。その結果、石英耐圧窓上に重合体膜が形成された。

紫外線照射後、 $120$  分間かけて徐々に二酸化炭素を反応器外に放出し、反応器内を大気圧にまで減圧した。石英耐圧窓上に形成された重合体膜は、容易に剥がすことができた。

#### 〔実施例 2〕

基材として PET フィルムを反応器内壁に設けられた凹部に押し込み、石英耐圧窓に密着させて固定した。そして、実施例 1 と同様にして光重合を行ったところ、PET フィルム上に重合体膜が形成された。PET フィルム上に形成された重合体膜は密着性が高く、容易に剥がすことができなかった。

#### 〔実施例 3〕

マスクパターンを石英耐圧窓の外側に貼り合わせ、このマスクパターンを介して紫外線を反応器内へ照射した以外は実施例 1 と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓の紫外線が透過した部分上に、マスクパターンが転写された重合

体膜が形成された。

#### 〔実施例 4〕

実施例 1 と同様にして光重合を行った後、10 分間で急激に二酸化炭素を反応器外に放出し、反応器内を大気圧にまで減圧した。得られた重合体膜を光学顕微鏡で観察したところ、多孔質であった。

#### 〔比較例 1〕

重合温度を 18℃、圧力を 4MPa にした以外は実施例 1 と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓上に重合体膜は形成されなかった。なお、紫外線照射中の二酸化炭素は液体状態であった。

#### 〔比較例 2〕

重合溶媒としてアセトンを用いた以外は実施例 1 と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓上に重合体膜は形成されなかった。

#### 〔実施例 5〕

重合前駆体としてメタクリル酸メチル 4.095 g を用い、光重合開始剤として 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン 0.123 g、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン 0.123 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして光重合を行ったところ、反応器中には重合体微粒子が生成していた。なお、重合前駆体であるメタクリル酸メチルの仕込み濃度は 15 質量%であった。

#### 〔実施例 6〕

反応器内壁に設けられた凹部の底に石英耐圧窓を有する、容積 30 cm<sup>3</sup> の耐圧反応器に、重合前駆体としてポリエーテルビスマレイミド酢酸エステル（大日本インキ化学工業株式会社製、MIA-200）0.872 g を仕込んだ。次に、反応器内を攪拌しながら、二酸化炭素をボンベ圧（約 7MPa）で反応器内に導入した後、35℃に昇温し、さらに二酸化炭素を反応器内の圧力が 30MPa になるように加圧ポンプで導入して超臨界状態とした。重合前駆体であるポリエーテルビスマレイミド酢酸エステルの仕込み濃度は 3.5 質量%であった。



圧力 30 MPa、温度 35℃で1時間攪拌した後、光源として石英ファイバーを装着した超高圧水銀灯を用い、反応器の外から石英耐圧窓を介して反応器内へ紫外線を照射量が  $1 \text{ J} / \text{cm}^2$  となるように照射した。このときの紫外線の照射条件は、照射強度  $33 \text{ mW} / \text{cm}^2$  で照射時間 30.3 秒間とした。照射した紫外線の波長は 254 ~ 436 nm の範囲である。その結果、石英耐圧窓上に、紫外線の照射方向、すなわち基材表面に対して垂直方向に成長した突起部を含む重合体が形成された。

紫外線照射後、120 分間かけて徐々に二酸化炭素を反応器外に放出し、反応器内を大気圧にまで減圧した。

得られた突起部を含む重合体の SEM 写真を図 2 に示す。

#### 〔実施例 7〕

紫外線の照射条件は、照射強度  $33 \text{ mW} / \text{cm}^2$  で照射時間 152 秒間として、紫外線の照射量を  $5 \text{ J} / \text{cm}^2$  とした以外は実施例 6 と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓上に、紫外線の照射方向、すなわち基材表面に対して垂直方向に成長した突起部を含む重合体が形成された。

得られた突起部を含む重合体の SEM 写真を図 3 に示す。

#### 〔実施例 8〕

紫外線の照射条件は、照射強度  $33 \text{ mW} / \text{cm}^2$  で照射時間 303 秒間として、紫外線の照射量を  $10 \text{ J} / \text{cm}^2$  とした以外は実施例 6 と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓上に、紫外線の照射方向、すなわち基材表面に対して垂直方向に成長した突起部を含む重合体が形成された。

得られた突起部を含む重合体の SEM 写真を図 4 に示す。

#### 〔実施例 9〕

紫外線の照射条件は、照射強度  $33 \text{ mW} / \text{cm}^2$  で照射時間 1515 秒間として、紫外線の照射量を  $50 \text{ J} / \text{cm}^2$  とした以外は実施例 6 と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓上に、重合体膜が形成された。

得られた重合体膜の SEM 写真を図 5 に示す。また、得られた重合体膜の模式

的断面図を図6に示す。11は基材（石英耐圧窓）、12は重合体膜である。実施例9で得られた重合体膜は、実施例8で得られた突起部を含む重合体と比べて、多孔質な連続膜化が進行していた。

#### 〔実施例10〕

マスクパターンを石英耐圧窓の外側に貼り合わせ、このマスクパターンを介して紫外線を反応器内へ照射した以外は実施例8と同様にして光重合を行ったところ、石英耐圧窓の紫外線が透過した部分上に、マスクパターンが転写された突起部を含む重合体が形成された。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、超臨界流体中または亜臨界流体中において重合前駆体を光重合し、例えば膜状の重合体や突起部を含む重合体を製造することができる。さらには、活性エネルギー線を、マスクパターンを介して基材に照射し、透過させることにより、基材の活性エネルギー線出射面の活性エネルギー線が透過した部分上に選択的に重合体膜または突起部を含む重合体を形成することができる。

## 請求の範囲

1. 超臨界流体中または亜臨界流体中において、活性エネルギー線の照射により、1種以上の光重合性重合前駆体を光重合することを特徴とする重合体の製造方法。
2. 前記超臨界流体または亜臨界流体が、超臨界二酸化炭素または亜臨界二酸化炭素である請求項1に記載の重合体の製造方法。
3. 圧力5 MPa以上、温度20℃以上の二酸化炭素中において、前記光重合性重合前駆体を光重合する請求項1に記載の重合体の製造方法。
4. 圧力7 MPa以上、温度30℃以上の二酸化炭素中において、前記光重合性重合前駆体を光重合する請求項1に記載の重合体の製造方法。
5. 前記光重合性重合前駆体が発光重合性化合物である請求項1～4のいずれかに記載の重合体の製造方法。
6. 前記光重合性重合前駆体が、末端にマレイミド基を少なくとも1つ有するマレイミド系化合物である請求項1～5のいずれかに記載の重合体の製造方法。
7. 前記活性エネルギー線が、紫外線、可視光線または近赤外線である請求項1～6のいずれかに記載の重合体の製造方法。
8. 製造される重合体が膜状である請求項1～7のいずれかに記載の重合体の製造方法。

9. 超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材上に重合体膜を形成する請求項8に記載の重合体の製造方法。

10. 活性エネルギー線の入射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されず、活性エネルギー線の出射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材を透過させて活性エネルギー線を照射することにより、1種以上の光重合性重合前駆体を光重合し、前記活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面上に重合体膜を形成する請求項9に記載の重合体の製造方法。

11. 前記活性エネルギー線を、マスクパターンを介して前記活性エネルギー線透過基材に照射することにより、前記活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面の活性エネルギー線が透過した部分上に選択的に重合体膜を形成する請求項10に記載の重合体の製造方法。

12. 製造される重合体が突起部を含む重合体である請求項1～7のいずれかに記載の重合体の製造方法。

13. 製造される重合体の突起部の高さが、その突起部の径の0.1倍以上である請求項12に記載の重合体の製造方法。

14. 製造される重合体の突起部の高さが10nm以上である請求項12または13に記載の重合体の製造方法。

15. 超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材上に突起部を含む重合体を形成する請求項12～14のいずれかに記載の重合体の製造方法。

16. 活性エネルギー線の入射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されず、活性エネルギー線の出射面が超臨界流体または亜臨界流体に曝されるように配置された活性エネルギー線透過基材を透過させて活性エネルギー線を照射することにより、1種以上の光重合性重合前駆体を光重合し、前記活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面上に突起部を含む重合体を形成する請求項15に記載の重合体の製造方法。

17. 前記活性エネルギー線を、マスクパターンを介して前記活性エネルギー線透過基材に照射することにより、前記活性エネルギー線透過基材の活性エネルギー線出射面の活性エネルギー線が透過した部分上に選択的に突起部を含む重合体を形成する請求項16に記載の重合体の製造方法。



Fig. 1

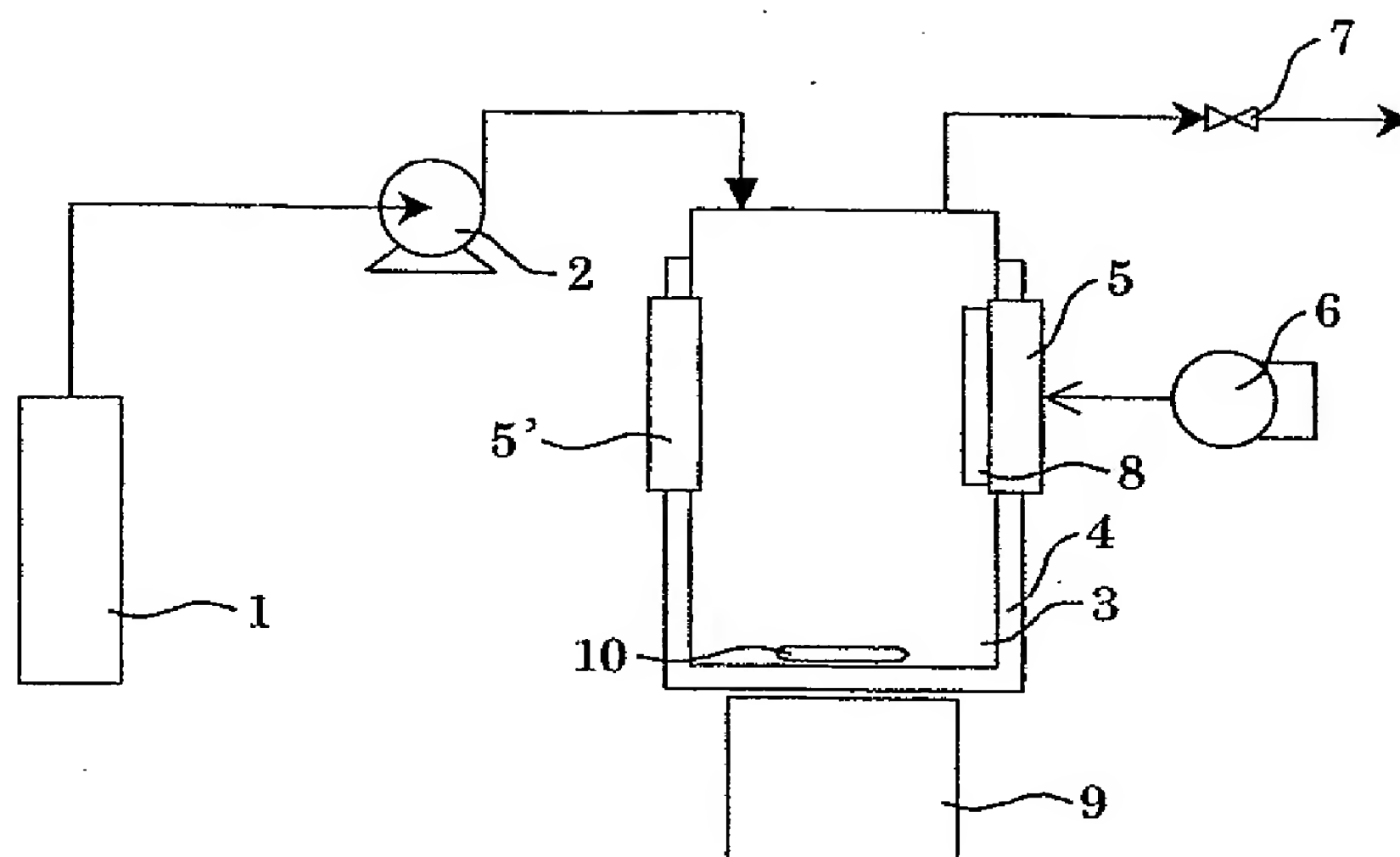


Fig. 2

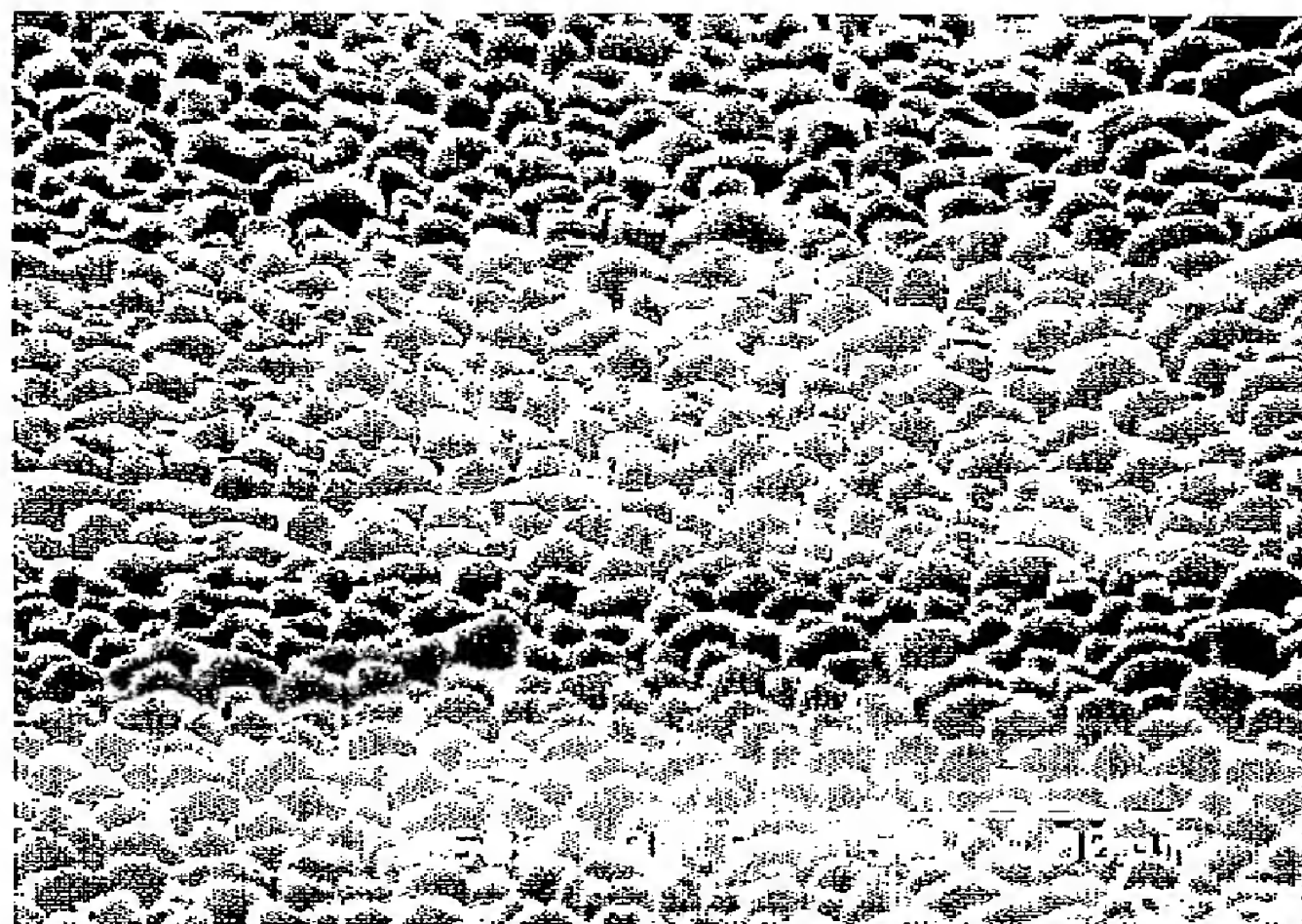


Fig. 3



Fig. 4

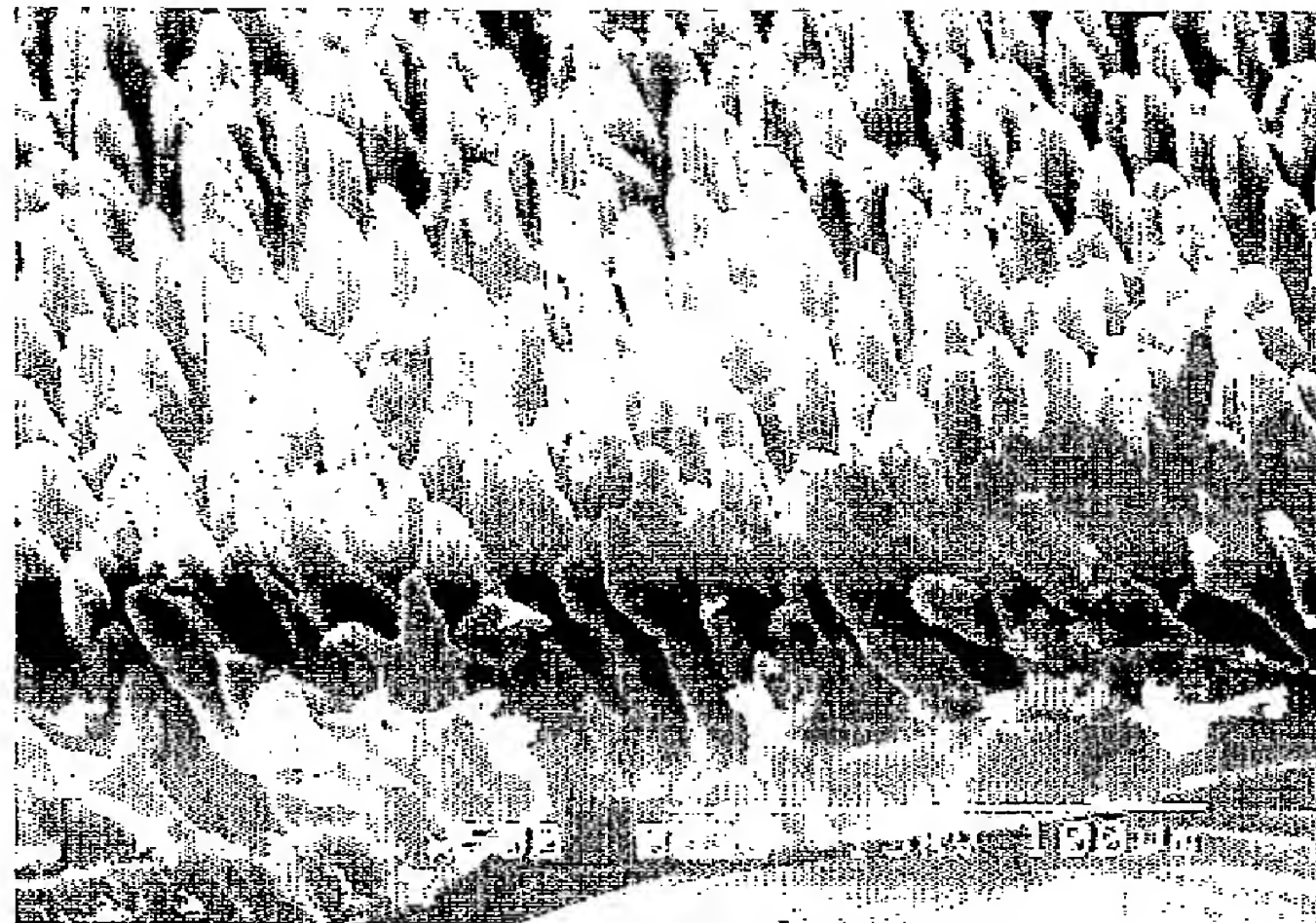


Fig. 5

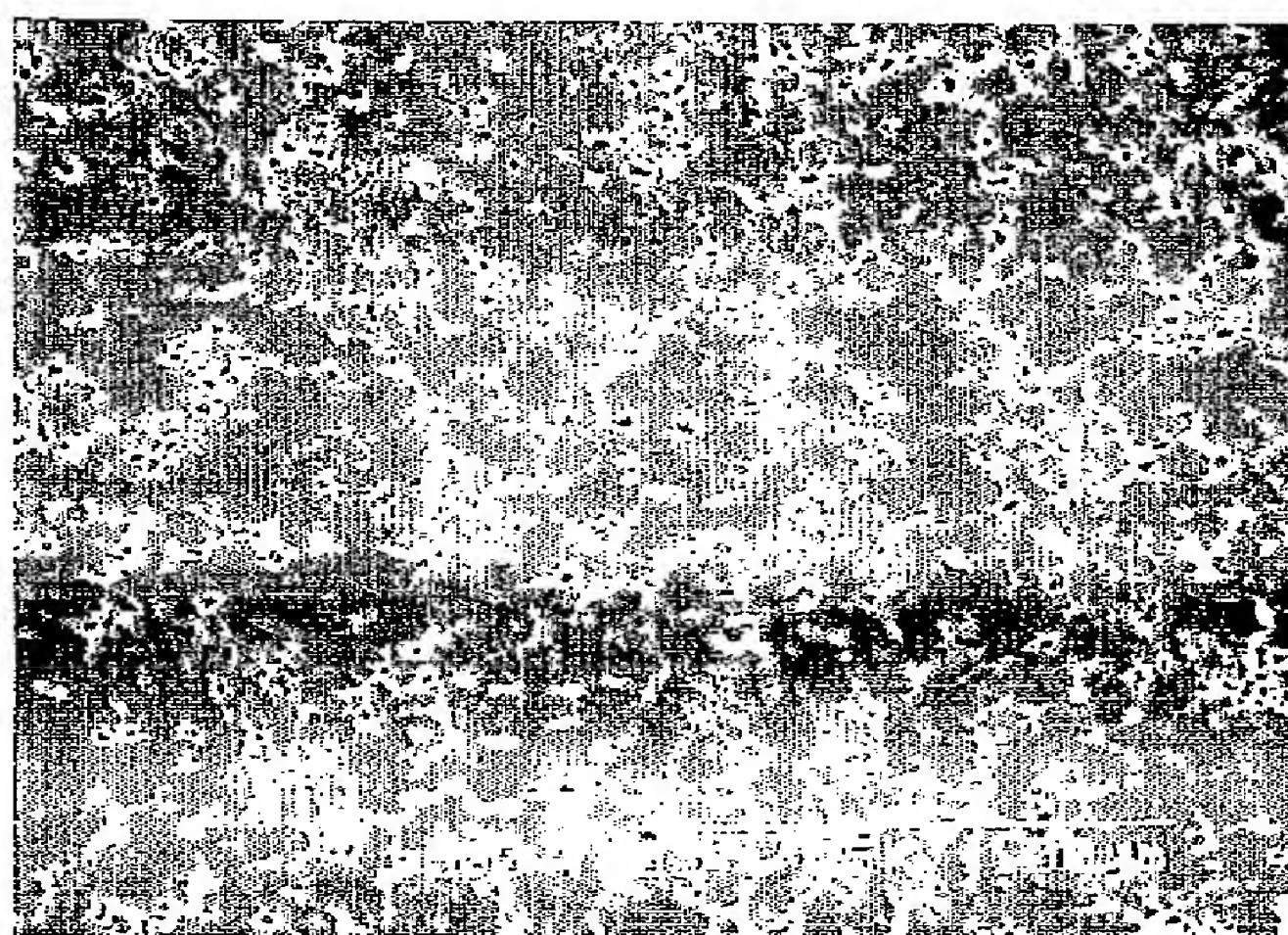
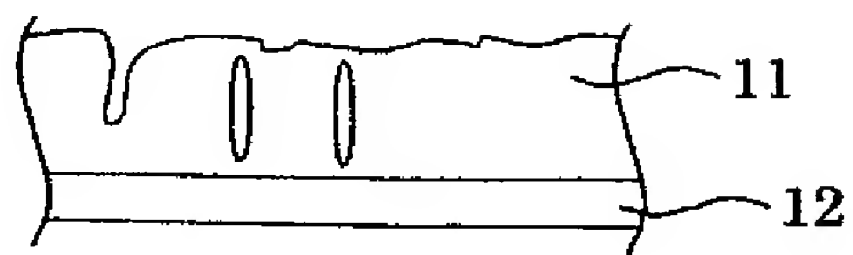




Fig. 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16850

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F2/46, C08J7/18, C08F22/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F2/00-2/60, C08J7/00-7/18, C08F22/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-205537 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims; Par. Nos. [0013], [0019], [0025]; example 2 (Family: none)	1-9, 12-15
X	JP 05-125362 A (Union Carbide Chemical & Plastics Technology Corp.), 21 May, 1993 (21.05.93), Claims; Par. Nos. [0061] to [0062] & EP 506041 A & AU 654377 B & CA 2064147 A & TW 210292 A & US 5387619 A & KR 154136 B	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 March, 2004 (02.03.04)

Date of mailing of the international search report  
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16850

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-275205 A (Zaidan Hojin Kawamura Rikagaku Kenkyusho), 25 September, 2002 (25.09.02), Claims (Family: none)	1-17
A	JP 2002-270540 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 September, 2002 (20.09.02), Claims (Family: none)	1-17

PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08F2/46, C08J7/18, C08F22/40

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08F2/00-2/60, C08J7/00-7/18, C08F22/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-205537 A(日立マクセル株式会社)2003.07.22 特許請求の範囲, [0013], [0019], [0025] 及び実施例2(ファミリーな し)	1-9, 12-15
X	JP 05-125362 A(ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プ ラスティックス・テクノロジー・コーポレーション)1993.05.21 特許請求の範囲及び[0061]-[0062]&EP 506041 A&AU 654377 B&CA 2 064147 A&TW 210292 A&US 5387619 A&KR 154136 B	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.2004

国際調査報告の発送日

16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-275205 A(財団法人川村理化学研究所) 2002. 09. 25 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-17
A	JP 2002-270540 A(松下電器産業株式会社) 2002. 09. 20 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-17